

⑤

Int. Cl. 2:

A 61 K 7-42

⑯ BUNDESREPUBLIK DEUTSCHLAND

DEUTSCHES



PATENTAMT

DT 24 19 728 A1

⑪

# Offenlegungsschrift 24 19 728

⑫

Aktenzeichen:

P 24 19 728.2

⑬

Anmeldetag:

24. 4. 74

⑭

Offenlegungstag:

20. 11. 75

⑳

Unionspriorität:

⑳ ㉑ ㉒

—

⑤④

Bezeichnung:

Kosmetisches Lichtschutzmittel

⑦①

Anmelder:

Hoechst AG, 6000 Frankfurt

⑦②

Erfinder:

Jürges, Peter, Dipl.-Chem. Dr., 6239 Vockenhausen;  
Quack, Jochen M., Dipl.-Chem. Dr., 6233 Kelkheim; Reng, Alwin,  
6000 Frankfurt

DT 24 19 728 A1

2419728

~~FARBWERKE~~ HOECHST AKTIENGESELLSCHAFT  
~~vormals Meister Lucius & Brüning~~

Aktenzeichen:

HOE 74/F 117

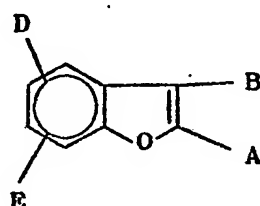
Datum: 22. April 1974

Dr. Kl/ Hu

Kosmetisches Lichtschutzmittel

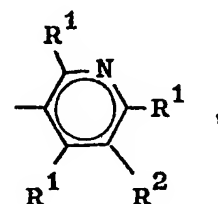
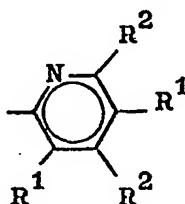
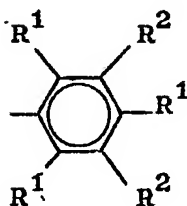
Benzofurane sind bereits als kosmetische Sonnenschutzmittel bekannt (CH-PS 480074)..

Die vorliegende Erfindung bezieht sich auf die Verwendung einer Verbindung der Formel I



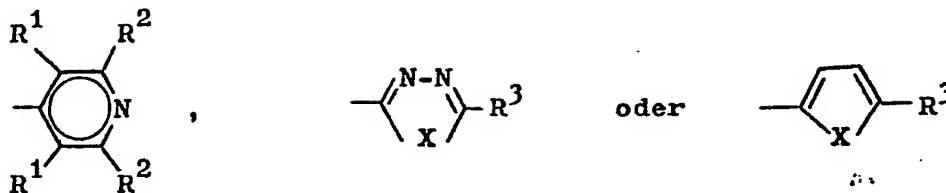
(I)

in welcher A eine Gruppe der Formel



/2

509847/0950



in welchen  $R^1$  für ein Wasserstoff- oder Halogenatom oder eine niedere Alkyl- oder Alkoxygruppe steht;  $R^2$  die Bedeutung von  $R^1$  hat und außerdem für eine Cyangruppe steht;  $R^3$  für ein Wasserstoffatom oder eine niedere Alkylgruppe steht und X ein Sauerstoff- oder Schwefelatom oder eine Gruppe der Formel  $-NR-$  bedeutet, in welcher R die Bedeutung von  $R^3$  hat, wobei die Reste  $R^1$ ,  $R^2$  und  $R^3$ , wenn sie mehrfach vorkommen, gleich oder verschieden sind; B für eine niedere Alkylgruppe oder ein Chlor- oder Bromatom steht und D und E für Wasserstoff- oder Halogenatome oder niedere Alkylgruppen stehen, als Schutzmittel für die menschliche Haut gegen die schädigende Einwirkung ultravioletter Strahlung.

Bevorzugt ist die Verwendung von Verbindungen der Formel I, in der A einen Phenylrest bedeutet, der durch eine niedere Alkylgruppe oder ein Chloratom substituiert sein kann, B eine niedere Alkylgruppe ist und D und E Wasserstoff-, Chlor- oder Bromatome oder niedere Alkylgruppen bedeuten.

Weiterhin sind entsprechende Strahlenschutzmittel Gegenstand der Erfindung.

Der Ausdruck "nieder" im Zusammenhang mit Alkyl- und Alkoxygruppen soll besagen, daß hierunter Reste mit bis zu 6, vorzugsweise bis zu 4 Kohlenstoffatomen zu verstehen sind. Wenn  $R^1$ ,  $R^2$ , D und E Halogenatome bedeuten, so sind Fluor- und Bromatome, insbesondere jedoch Chloratome bevorzugt. Bevorzugt enthält der Rest A nicht mehr als ein Halogenatom.

Es ist bekannt, daß organische Verbindungen, die ultraviolette Licht absorbieren, als Licht- und Sonnenschutzmittel verwendet werden können. Besonders wertvoll sind solche Substanzen, die im Bereich von 295 - 320 nm absorbieren und dadurch die menschliche Haut vor der erythemerzeugenden ultravioletten Strahlung dieses Bereichs schützen und dadurch den Sonnenbrand verhindern. Organische Verbindungen mit den gewünschten Lichtfiltereigenschaften können verschiedenen Verbindungsklassen angehören, wie z.B. ungesättigten aromatischen Carbonsäuren, Benzophenoncarbonsäureestern, o-Hydroxybenzophenonen, Benzoxazolen, Tanninderivaten, Aminobenzolcarbonsäuren, Cumarinderivaten, Anthranilsäuren, Benzimidazolen und Salicylsäureestern.

Es wurde gefunden, daß die Benzofurane der Formel (I) die ideale Absorptionscharakteristik eines Strahlenschutzmittels für die menschliche Haut aufweisen:

- 1) Sie besitzen eine starke Absorptionswirkung für die ultraviolette Strahlung zwischen 295 und 315 nm.
- 2) Ihr langwelliges Absorptionsmaximum deckt sich weitestgehend mit dem Intensitätsmaximum der erythemerzeugenden Strahlung (304 - 308 nm).
- 3) Besonders vorteilhaft ist der extrem steile Abfall der Absorption zwischen 317 und 320 nm, so daß die gewünschte Hautbräunung hervorrufende Strahlung oberhalb 320 nm ungehindert durchgelassen wird.
- 4) Sie sind gegen zerstörende physikalische und chemische Einflüsse, besonders gegen Ultraviolett-Strahlung, sehr beständig.
- 5) Gegenüber den gegenwärtig als Strahlenfilter für die menschliche Haut im Handel befindlichen gut wirksamen Verbindungen, von denen n p-Methoxyzimtsäureäthoxyäthylester und p-Dimethylaminobenzoessäuremethylester bzw. -glycerinester g nannt

sei n, zeichnen sich die n u n Verbindungen der Formel (I) besonders dadurch aus, daß sie keine Estergruppen enthalten und somit keiner Verseifung unterliegen können. Diese chemische Stabilität der neuen Substanzen der Formel (I) garantiert eine gleichbleibende Wirksamkeit während der Anwendung und auch nach langen Lagerzeiten.

- 6) Gegenüber den erwähnten handelsüblichen Verbindungen weisen die Verbindungen der Formel (I) den weiteren Vorteil auf, daß sich durch das Fehlen von Estergruppen die Lage des Absorptionsmaximums in Lösemitteln verschiedener Polarität nicht verschiebt. Die Absorptionscharakteristik ist dadurch bei verschiedenen kosmetischen Formulierungen unabhängig von den verwendeten Formulierungsmitteln.

Die beschriebene Absorptionscharakteristik ist verantwortlich für die Überlegenheit der Verbindungen der Formel (I) als kosmetische UV-Absorber: Die hohe Absorption im Zusammenhang mit der Lage des langwelligen Absorptionsmaximums im Erythemmaximum bei 308 nm bietet einen höchstmöglichen Schutz gegen die hautschädigenden UV-Strahlen. Durch den steilen Abfall der Absorption erreicht man trotz der geschilderten hohen Schutzwirkung, daß die hautbräunenden Strahlen des Lichtes der Wellenlänge oberhalb 320 nm ungehindert durchgelassen werden, daß also die beim Sonnenbaden erwünschte Bräunung nicht beeinträchtigt wird.

Tabelle 1 zeigt die prozentuale Durchlässigkeit der Verbindungen der Formel (I) für die charakteristischen Wellenlängen 308 und 330 nm. Die Angaben beziehen sich auf Lösungen von 2 mg Substanz in 100 ml Äthanol und eine Schichtdicke von 1 cm. Der für die Haut schädliche Bereich zwischen 290 und 320 nm wird fast vollständig absorbiert, während die bräunenden Strahlen oberhalb 330 nm wieder vollständig zur Wirkung kommen können.

Tabelle 2 zeigt die Unabhängigkeit des langwelligen Absorptionsmaximums von der Polarität des verwendeten Lösemediums. Es werden die Lagendes Absorptionsmaximums (in nm) angegeben:

a) in äthanolischer Lösung (Vertreter eines polaren Lösemittels)  
und

b) in n-Heptan (Vertreter eines unpolaren Lösemittels).

Die Vorteile der Verbindungen der Formel (I) liegen neben ihrer selektiven Absorption insbesondere in ihrer hohen Lichtbeständigkeit, Farblosigkeit, guten chemischen Stabilität, geringen Toxizität, Geruchlosigkeit sowie ihren Verträglichkeiten mit anderen UV-Absorbern und kosmetischen Wirkstoffen. Aufgrund der starken Absorptionswirkung der neuen Verbindungen kann, um gegenüber den im Handel befindlichen Sonnenschutzmitteln wie z.B. Zimtsäurederivaten, eine gleich hohe Sonnenschutzwirkung zu erreichen, weniger Wirksubstanz verwendet werden. So absorbiert z.B. eine Lösung von 1 mg Verbindung (3) in 100 ml Äthanol bei einer Schichtdicke von 1 cm 95,1 % des Lichtes im Erythem-Maximum bei 308 nm; die gleiche Absorptionswirkung erreicht man erst mit 1,5 mg/100 ml Äthanol eines kurzkettigen p-Methoxyzimtsäurealkylesters; es muß hier also zur Erzielung des gleichen Schutzeffektes 50 % mehr Lichtschutzmittel eingesetzt werden.

Die Verbindungen der Formel (I) können in an sich bekannter Weise mit den in der Kosmetik gebräuchlichen Grundstoffen zu beständigen und gebrauchsfertigen kosmetischen Präparaten verarbeitet werden. Man kann durch Zusatz von Salben- oder Creme-Grundlagen fettende oder nichtfettende Lichtschutzsalben oder Mischungen mit Lösemitteln, gegebenenfalls unter Zusatz von Emulgatoren, flüssige Lichtschutzpräparate herstellen. Zweckmäßig werden die Substanzen der Formel (I) mit Trägersubstanzen gemischt, emulgiert oder vorzugsweise in diesen gelöst. Derartige Träger können in flüssiger, halbfester oder fester Form vorliegen.

Geeignete Zusatzstoffe und Lösemittel 1 sind beispielsweise flüssige oder feste Kohlenwasserstoffe, wie Hexan, Heptan, Cyclohexan, Methylcyclohexan, weißes Mineralöl, Vaselineöl, Vaseline, Ceresin; Alkohole wie Äthanol, Propanol, Isopropanol, Isobutanol, Cetylalkohol, Stearylalkohol, Palmitylalkohol, Wollfettalkohole, Glykol, Glycerin, Sorbit; Äther, insbesondere mehrwertiger Alkohole wie niedere Diglykoldialkyläther und Polyglykole; Ketone, Carbonsäuren wie Stearinsäure, Palmitinsäure oder Ölsäure, insbesondere in Form ihrer Ester, wie Glycerinmono- oder -distearat, Glycerinmonocleat, Isopropylmyristat, Isopropylstearat, Butylstearat, Isopropylpalmitat, natürliche Öle, Fette und Wachse wie Olivenöl, Erdnußöl, Sesamöl, Mandelöl, Kakaobutter, Bienenwachs, Carnaubawachs, Wollfett (Lanolin), Walrat oder Montanwachs.

Ist eine wäßrige Dispersion des Schutzmittels erwünscht, so kann dieses mit Hilfe geeigneter Dispergiermittel oder Emulgatoren unmittelbar in Wasser dispergiert oder in einem organischen Träger obenbeschriebener Art vollständig oder teilweise gelöst und dann in Wasser dispergiert bzw. emulgiert werden. Geeignete Hilfsmittel hierbei sind Emulgatoren der Systeme Öl in Wasser und Wasser in Öl, wobei die handelsüblichen nichtionischen, kationischen, anionischen oder amphoteren bzw. Neutralsalz-Emulgatoren bzw. deren Mischungen in Frage kommen.

Ferner können nach Bedarf Zusatzstoffe beigelegt werden, wie Verdickungsmittel, z.B. Methyl-, Äthyl- oder Carboxymethylcellulose, Polyacrylsäure, Agar-Agar oder Gelatine, Hauptpflegemittel, z.B. Allantoin, Riechstoffe, Feuchthaltemittel, Konservierungsmittel, Insektenabwehrmittel, Desodorantien, physiologisch unbedenkliche Farbstoffe oder Pflanzen-Extrakte.

Durch geeignete Wahl eines oder mehrerer Träger sowie gegebenenfalls weiterer Zusätze erhält man Lichtschutzmittel-Lösungen, -Salben, -Pasten, -Cremes, -Öle oder -Emulsionen.

Mit Hilfe geeigneter Lösemittel, z.B. niederen Fluoralkanen oder Chlorfluoralkanen wie Trichlorfluormethan, Dichlordifluormethan oder Dichlortetrafluoräthan, kann man Lösungen oder Emulsionen auch als Sprühpräparate (sog. Aerosolsprays) zur Anwendung bringen.

Die erfindungsgemäßen Mittel können zusätzlich einen oder mehrere andere bekannte UV-Absorber enthalten, z.B. 2-Phenylbenzimidazol-5-sulfonsäure(Natriumsalz), 4-Phenylbenzophenon, p-Dimethylaminobenzosäuremethylester oder p-Methoxymethyläthyläther. Nach Wunsch können auch künstliche Bräunungsmittel wie Dihydroxyaceton zugesetzt werden.

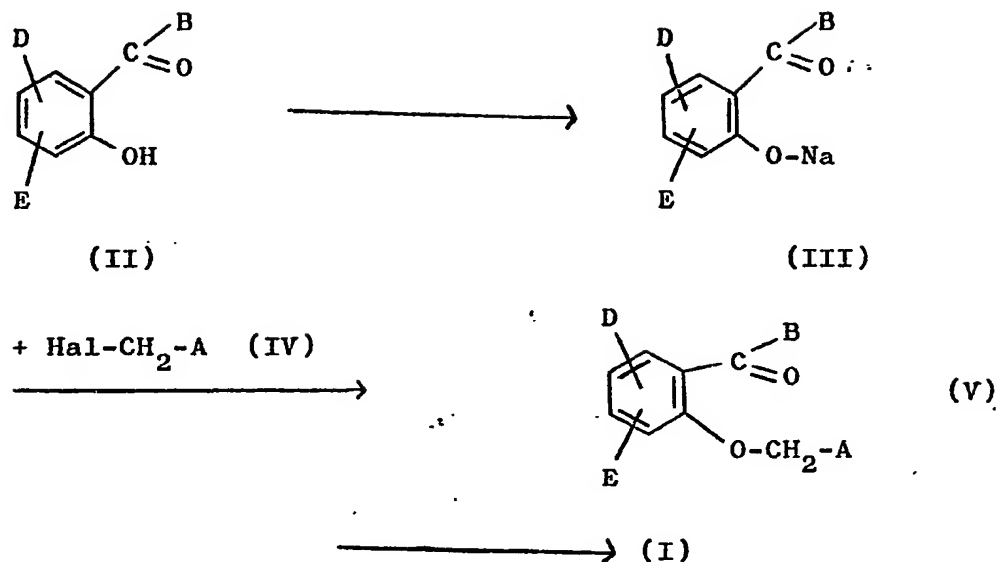
Die Mengen der Substanzen der Formel (I), die in den beschriebenen Sonnenschutzformulierungen eingesetzt werden, bewegen sich je nach dem gewünschten Schutzgrad in weiten Grenzen von etwa 0,01 - etwa 10 %, vorzugsweise 0,1 - 2 %, bezogen auf das Gewicht der Fertigformulierung des Sonnenschutzmittels.

Selbstverständlich lassen sich auch andere gegen - vornehmlich im Bereich von 280 - 320 nm - ultraviolette Strahlen empfindliche Produkte mit den neuen Verbindungen der Formel (I) schützen. Dazu gehören beispielsweise Haare, Fette, Öle oder Wachse. So kann man z.B. das Lichtschutzmittel in das zu schützende Produkt bereits während der Herstellung oder auch nachträglich einbringen oder das Schutzmittel wird in Form von Überzugmaterialien oder Schutzschichten eingebracht, mit deren Hilfe andere Produkte vor Veränderungen wie chemischen Reaktionen, Verfärbungen, Festigkeitsverlusten und dgl., hervorgerufen durch UV-Strahlung, geschützt werden können.

Die Verbindungen der allgemeinen Formel (I) können nach der in der DTOS 2 238 628 beschriebenen Methode hergestellt werden, wobei o-Hydroxyalkylphenone (II) vorzugsweise mit Natriumäthylat in Dimethylformamid in die entsprechenden Phenolate (III) überführt und diese mit aryl- bzw. heteraryl-substituierten Halogenmethylverbindungen (IV) zu den o-hydroxysubstituierten Phenolen



(V) umgesetzt werden.



Diese lassen sich mit stark basischen Alkaliverbindungen (Natriumhydroxid, Kaliumhydroxid oder Kalium-tert.-butanolat) als Kondensationsmittel und mit dipolaren, aprotischen Löse-mitteln (Dimethylformamid, Phosphorsäuretrisdimethylamid oder Acetonitril) als Reaktionsmedium intramolekular zu Benzofuran-verbindungen der allg. Formel (I) kondensieren.

In der nachfolgenden Herstellvorschrift für 2-Aryl- bzw. 2-Hetaryl-benzofurane und in den folgenden Beispielen bedeuten die angegebenen Teile Gewichtsteile und die Prozente Gewichts-prozente; die Temperaturen sind in Celsiusgraden angegeben.

Herstellungsvorschrift:

Zu einer frisch bereiteten Natriumäthanolat-Lösung aus 2,3 Teilen Natrium und 50 Teilen wasserfreiem Äthanol tropft man bei 80° im Laufe von 60 Minuten eine Lösung von 15,1 Teilen 2-Hydroxy-4-methyl-acetophenon in 60 Teilen wasserfreiem Dimethylformamid. Man rührt 60 Minuten bei 80° nach und fügt dann eine Spatelspitze Kaliumjodid zu. Innerhalb von 60 Minuten wird dann eine Lösung von 12,6 Teilen Benzylchlorid in 60 Teilen Dimethylformamid zugetropft. Man rührt 2 Stunden bei Siedetemperatur des Gemisches (ca. 110°) und destilliert anschließend den Äthylalkohol bis zu einer Innentemperatur von 145° ab. Danach kühlt man auf 20 - 25° ab und gibt das Reaktionsgemisch auf ein Gemisch aus 450 Teilen Eiswasser und 150 Teilen Methanol. Man rührt 60 Minuten bei 0° nach, saugt die Kristalle ab, wäscht den Filtrerrückstand mit Wasser halogenionenfrei und trocknet im Vakuum.

Ausbeute: 22 Teile 2-Benzyloxy-4-methyl-acetophenon.

Eine aus n-Butanol umgelöste Probe schmolz bei 55 - 56°.

Das Produkt kann ohne weitere Reinigung in die Ringschlußreaktion eingesetzt werden:

12 Teile 2-Benzyloxy-4-methylacetophenon werden unter einer Stickstoffatmosphäre in 80 Teilen trockenem Dimethylformamid bei 100° gelöst. Anschließend werden unter starkem Rühren bei 100° im Laufe von 60 Minuten portionsweise 62 Teile Kalium-tert.-butanolat zugefügt. Man läßt 2 Stunden bei 100° nachreagieren, kühlt auf 20-25° ab und gießt in ein Gemisch aus 5 Teilen 30 %iger Salzsäure und 150 g Eiswasser. Man rührt 1 Stunde bei 0° nach, saugt die farblosen Kristalle ab, wäscht den Filtrerrückstand mit Wasser neutral und trocknet im Vakuum.

Ausbeute: 10 Teile 2-Phenyl-3,6-dimethylbenz furan (6).

In der obenangegebenen Weise können auch die in den Tabellen 1-3 angegebenen erfindungsgemäß verwendbaren Verbindungen hergestellt werden.

Beispiel 1

## Sonnenschutzöl

2,0 %	Verbindung der Formel (I)
0,1 %	Antioxidans (2,6-Di-tert.-butyl-4-methylphenol)
97,9 %	Erdnuß-, Oliven- oder Sesamöl.

Beispiel 2

## Sonnenschutzöl mit Insektenrepellentwirkung.

a)

1,5 %	Verbindung der Formel (I)
30,0 %	Erdnußöl
3,0 %	Repellent (Caprylsäurediäthylamid)
0,1 %	Antioxidans (s. Beispiel 1)
65,4 %	Paraffinöl

b)

1,5 %	Verbindung der Formel (I)
30,0 %	Erdnußöl
3,0 %	Repellent: N,N-Diäthyl-m-toluamid
0,1 %	Antioxidans (s. Beispiel 1)
65,4 %	Paraffinöl

Beispiel 3

## Sonnenschutzcreme (Wasser in Öl)

1,5 %	Verbindung der Formel (I)
5,0 %	Emulgator (Trioleyl-o-phosphorsäureester)
20,0 %	Paraffinöl
12,0 %	Isopropylmyristat
13,0 %	Salbenwachs
0,4 %	Parfümöl
0,1 %	Konservierungsmittel (Sorbinsäure)
48,0 %	Wasser

Beispiel 4

2,0 %

20,0 %

15,0 %

63,0 %

Sonnenschutzcreme (Öl in Wasser)

Verbindung der Formel (I)

Paraffinöl

O/W-Grundlage (Kombination aus Alkylätherphosphaten, Fettsäurekondensationsprodukten und Fettalkoholen)

Wasser

Beispiel 5

1,5 %

5,0 %

10,0 %

3,0 %

15,0 %

5,0 %

60,5 %

Sonnenschutzcreme mit künstlicher Bräunung

Verbindung der Formel (I)

Paraffinöl

Olivenöl

Isopropylmyristat

O/W-Grundlage (s. Beispiel 4)

Dihydroxyaceton

Wasser

Beispiel 6

2,0 %

10,0 %

10,0 %

78,0 %

Sonnenschutzmilch (Öl in Wasser)

Verbindung der Formel (I)

Paraffinöl

Emulgator (Trilauryltetraglykol-o-phosphorsäureester)

Wasser

Beispiel 7

55,0 %

45,0 %

Aerosolspray

Treibgas (Difluordichlormethan)

einer Lösung, bestehend aus:

2 % Verbindung der Formel (I)

10 % Polyäthylenglykol 600

10 % Isopropylmyristat

78 % Äthylalkohol

Beispiel 8

3 %

3 %

10 %

8 %

18 %

15 %

15 %

15 %

5 %

3 %

5 %

Lippenstift

Verbindung der Formel (I)

Eosin

Ricinusöl

Pigment

Bienenwachs

Lanolin

Carnaubawachs

Oleylalkohol

Vaselin

Paraffinöl

Isopropylmyristat

Beispiel 9

2,0 %

90,0 %

0,1 %

0,1 %

7,8 %

Sonnenschutzlotion

Verbindung der Formel (I)

Äthanol

Konservierungsmittel (Sorbinsäure)

Parfümöl

Wasser

Beispiel 10

3,0 %

76,0 %

20,9 %

0,1 %

Sonnenschutzlotion, wasserfrei

Verbindung der Formel (I)

Polyäthylenglykol 600

Polyäthylenglykol 400

Parfümöl

Beispiel 11

a)

2 %

2 %

10 %

86 %

Sonnenschutzsalbe

Verbindung der Formel (I)

Paraffin

Perhydro-squalen

Vaselin

b)

2,0 %

0,1 %

45 %

Verbindung der Formel (I)

Parfümöl

Polyäthylenglykol 300

45 %	Polyäthyl nglykol 1500
7,9 %	Wasser

Beispiel 12

## Sonnenschutzgel mit Repellenteffekt

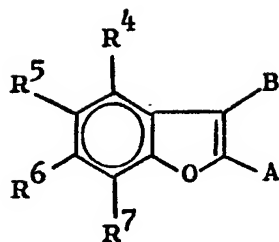
a)

2,0 %	Verbindung der Formel (I)
3,0 %	Repellent (s. Beispiel 2 a)
55,0 %	Äthanol
1,5 %	Verdickungsmittel (hochmolekulares Carboxy- vinyl-Polymeres, Natriumsalz)
0,65 %	Monoisopropanolamin
37,85 %	Wasser

b)

2 %	Verbindung der Formel (I)
3 %	Repellent (s. Beisp. 2 b)
55 %	Äthanol
1,5 %	Verdicker (s. a)
0,65 %	Monoisopropanolamin
37,85 %	Wasser

Tabell 1



Nr.	A	B	R <sup>4</sup>	R <sup>5</sup>	R <sup>6</sup>	R <sup>7</sup>	Durchlässigkeit in % (in Äthanol) bei	
							308 nm	330 nm
1	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	CH <sub>3</sub>	H	H	H	H	0,88	98,0
2	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	CH <sub>3</sub>	H	CH <sub>3</sub>	H	H	0,56	92,36
3	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	CH <sub>3</sub>	H	H	CH <sub>3</sub>	H	0,25	86,62
4	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	H	CH <sub>3</sub>	H	0,84	72,48
5	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	CH <sub>3</sub>	H	CH <sub>3</sub>	H	CH <sub>3</sub>	0,68	87,52
6	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	H	H	CH <sub>3</sub>	H	0,56	75,12
7	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	n-C <sub>3</sub> H <sub>7</sub>	H	CH <sub>3</sub>	H	H	1,12	89,17
8	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	n-C <sub>3</sub> H <sub>7</sub>	H	H	CH <sub>3</sub>	H	1,09	88,92
9	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	i-C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	H	H	CH <sub>3</sub>	H	2,14	70,19
10	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	CH <sub>3</sub>	H	Cl	H	H	0,85	93,58
11		CH <sub>3</sub>	H	H	H	H	1,17	99,97
12		Br	H	H	H	H	0,72	78,9
13		CH <sub>3</sub>	H	H	H	H	0,21	62,84
14		CH <sub>3</sub>	H	H	H	H	1,32	87,00
15		CH <sub>3</sub>	H	H	H	H	0,26	99,98

Tabelle 2

Nr.	Lage des Absorptionsmaximums in nm	
	in Äthanol	in n-Heptan
1	303	303
2	307	308
3	308	308
4	306	306
5	306	306
6	308	308
7	308	308
8	308	308
9	309	309
10	307	308
11	305	305
12	308	308
13	308	309
14	303	304
15	308	310



Tabelle 3

Nr.	Summenformel (Mol.-Gew.)	Schmelzpunkte (°C)	Absorption (in Äthanol)	
			$\lambda_{\max}$ (nm)	$\epsilon \cdot 10^{-4}$
1	$C_{15}H_{12}O$ (210,20)	30,5-31,5	303	3,46
2	$C_{16}H_{14}O$ (222,27)	64 - 67	307	2,73
3	$C_{16}H_{14}O$ (222,27)	59 - 61	308	2,88
4	$C_{17}H_{16}O$ (236,32)	64 - 66	306	2,55
5	$C_{17}H_{16}O$ (236,32)	74 - 77	306	2,69
6	$C_{17}H_{16}O$ (236,32)	53 - 55	308	2,62
7	$C_{18}H_{18}O$ (250,32)	47 - 48	308	2,63
8	$C_{18}H_{18}O$ (250,32)	47 - 49	308	2,72
9	$C_{19}H_{10}O$ (264,35)	Öl	309	2,39
10	$C_{15}H_{11}ClO$ (242,71)	77 - 77,5	307	2,61
11	$C_{16}H_{14}O$ (222,27)	flüssig	305	2,65

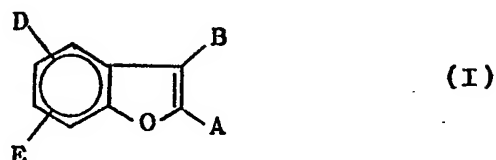
/17

Tabelle 3 (Fortsetzung)

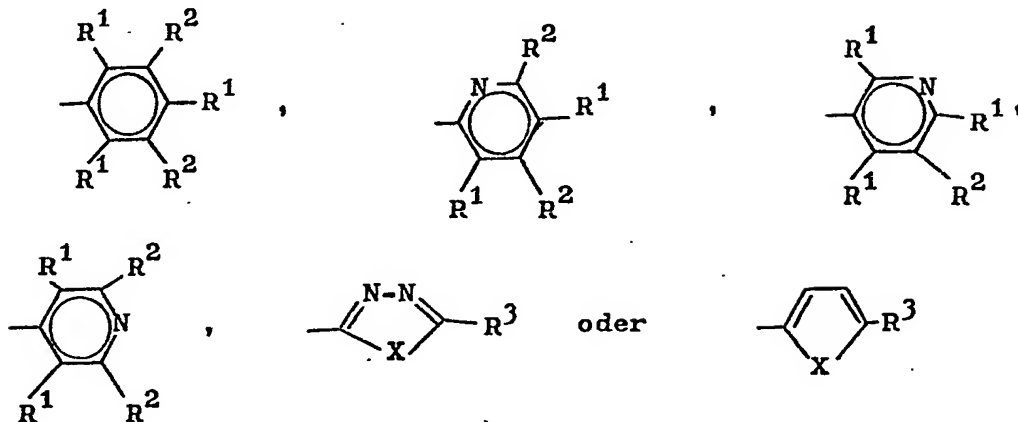
Nr.	Summenformel (Mol.-Gew.)	Schmelzpunkte (°C)	Absorption (in Äthanol)	
			max (nm)	$10^{-4}$
12	$C_{15}H_{11}BrO$ (287,17)	71 - 72	308	3,27
13	$C_{15}H_{11}ClO$ (242,71)	67 - 70	308	3,21
14	$C_{16}H_{11}NO$ (233,26)	209,5-211	303	2,41
15	$C_{14}H_{11}NO$ (209,25)	flüssig	308	2,48

Patentansprüche:

## 1. Verwendung einer Verbindung der Formel I



in welcher A eine Gruppe der Formel



in welchen  $R^1$  für ein Wasserstoff- oder Halogenatom oder eine niedere Alkyl- oder Alkoxygruppe steht;  $R^2$  die Bedeutung von  $R^1$  hat und außerdem für eine Cyangruppe steht;  $R^3$  für ein Wasserstoffatom oder eine niedere Alkylgruppe steht und X ein Sauerstoff- oder Schwefelatom oder eine Gruppe der Formel  $-NR-$  bedeutet, in welcher R die Bedeutung von  $R^3$  hat, wobei die Reste  $R^1$ ,  $R^2$  und  $R^3$ , wenn sie mehrfach vorkommen, gleich oder verschieden sind; B für eine niedere Alkylgruppe oder ein Chlor- oder Bromatom steht und D und E für Wasserstoff- oder Halogenatome oder niedere Alkylgruppen stehen, als kosmetische Strahlenschutzmittel.

2. Verwendung einer Verbindung der Formel I als kosmetisches Lichtschutzmittel, wobei A einen Phenylrest bedeutet, der durch eine niedrigere Alkylgruppe oder ein Chloratom substituiert sein kann, B eine niedrigere Alkylgruppe ist und D und E Wasserstoff-, Chlor- oder Bromatome oder niedrigere Alkylgruppen bedeuten.
3. Kosmetisches Strahlenschutzmittel, gekennzeichnet durch einen Gehalt an einer Verbindung der Formel I.
4. Mittel nach Anspruch 3, gekennzeichnet durch einen Gehalt von 0,01 bis 10 %, bezogen auf das Gesamtgewicht, an einer Verbindung der Formel I.
5. Mittel nach Anspruch 3 und 4, gekennzeichnet durch einen Gehalt von 0,1 bis 2 %, bezogen auf das Gesamtgewicht, an einer Verbindung der Formel I.